

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-154407

(43)Date of publication of application : 08.06.2001

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 5/147

G03G 15/02

G03G 15/08

(21)Application number : 11-341271

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 30.11.1999

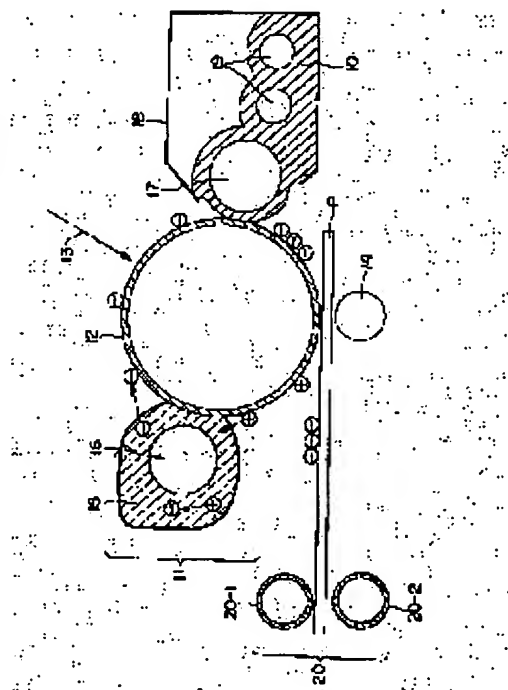
(72)Inventor : MIZOE MAREKATSU  
AIDA SHUICHI  
ARATAIRA FUMIHIRO

## (54) IMAGE FORMING DEVICE AND PROCESS CARTRIDGE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an image forming device in which potential by electrification on a drum is stably applied even after long-term use and scattering, the scraping of the drum and image defects such as fog, drops and voids are not caused.

**SOLUTION:** An image is formed with the image forming device having a magnetic brush comprising magnetic particles having  $104\text{--}109\Omega\text{cm}$  volume resistance as a contact electrifying member and containing a toner containing a polymer of a vinyl monomer whose chromatogram measured by gel permeation chromatography has at least one maximum value in each of the molecular weight ranges of  $1\times 10^3\text{--}8\times 10^4$  and  $1\times 10^5\text{--}2\times 10^6$  as a bonding resin.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(10) 日本國特許庁 (J P)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-154407  
(P2001-154407A)

(4)公開日 平成13年8月8日(2001.8.8)

(B) Unit <sup>1</sup>	製造番号	PI	7-73+ <sup>1</sup> (参考)
G03G 9/087	803	G03G 5/147	2H003
	5/147		2H006
	504	15/02	2H068
15/02	101	9/08	2H077
15/03	507		326

省本建設 未請求 類公明第21 OL (全 20 頁) 最終頁に続く

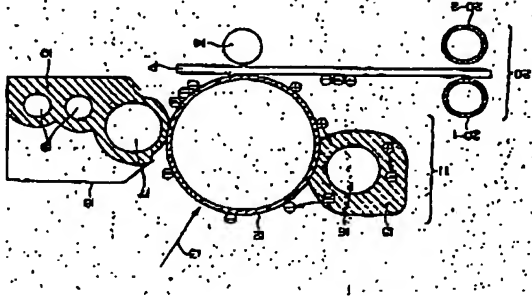
(71) 出願番号 特願平11-341271	(71) 出願人 ギヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目50番2号 藤江 源立 東京野大田区下丸子3丁目30番2号 ギヤノン株式会社内	(72) 発明者 和田 修一	(73) 代理人 伊藤士 睦夫 和磨 (外1名)
(72) 出願番号 平成11年11月30日 (1999. 11. 30)	(72) 発明者 東京野大田区下丸子3丁目50番2号 ギヤノン株式会社内	(73) 代理人 伊藤士 睦夫 和磨 (外1名)	

(54) 発明の名称 図像形成装置及びプロセスカートリッジ

(57) (四六)

【問題】 長脚の使用によってもドラム上の荷重電位を安定に与えられ、飛散、ドラム割れ、かぶり、ボタタ、白抜けなどの面傷不良が生じないような面傷形成装置を提出することにある。

【解決手段】 炭素電極材として体積抵抗率が、 $1.0 \times 10^3 \text{ } \Omega \cdot \text{cm} \sim 1.0 \times 10^4 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$  の範囲である磁性粒子で構成される炭素ブラッシュを備え、結晶相組成成分としてゲルマニウム・シリコンクロマトグラフィーによって測定されたクロマトグラムが分子量が  $1 \times 10^3 \sim 8 \times 10^4$  及び分子量が  $1 \times 10^5 \sim 2 \times 10^6$  のそれぞれ分子重量レベルに少なくとも一つの巨大値をもつ二峰型分布を有する炭素集合体を含む炭素電極材が提供される。



## 【特許請求の範囲】

[illegible]

向配電電極材として体積抵抗率が、 $10^4 \Omega \text{ cm} \sim 10^9 \Omega \text{ cm}$  の範囲である陽性粒子で構成される阻気ブラシを  
用い、

記動ナナは、結晶相組成成分としてゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定されたクロマトグラムの分子量 $\times 10^{-3}$ 、 $8 \times 10^3$ 及び分子量 $\times 10^5$ 、 $2 \times 10^6$ のそれぞれ分子量範囲に少なくとも二つのピークをもつビニル系モノマーの重合体、または、二つのビニル系モノマーの重合体とビニル系モノマーの重合体とを含有することを特徴とする可塑形成体。

【請求項2】 前記結着樹脂成分が、ナール全質量に対し30質量%以上含有されている請求項1記載の面成形装置。

【請求項3】 ビニル系モノマーの重合体が、スチレンを主成分とするスチレン系重合体またはこのスチレン系重合体とスチレン系重合体以外のビニル系モノマーの重合体との混合物であることを特徴とする請求項1または2記載の導電性炭素質層。

【請求項4】 前記トナー全質量に対して15～70質量%の磁性微粒子を含有することを特徴とする請求項1～3の何れか一項に記載の画像形成装置。

【請求項5】 140℃における溶解度が10～10

【請求項6】 前記磁性粒子における体積粒径が5nm以上の粒子の短軸長さ／長軸長さの標準偏差が、0.08以上であることを特徴とする請求項1記載の面形成法。

【請求項7】 前記磁性粒子の体積平均粒径が10nm～40nmであることを特徴とする請求項1または6記載の図像形成装置。

【請求項8】 前記磁気粒子が、磁性コア粒子の外側に被覆層を有することを特徴とする請求項1、6、または7記載の画像形成装置。

【請求項9】 前配接面層が、導電性樹脂、もしくは導電性粒子を含有した結着樹脂、またはカップリング剤を含有することを特徴とする請求項8記載の面形成装置

2.

【請求項10】 前記光学体の表面層が $10^8\text{ cm}^{-1}$ ～ $10^{15}\text{ cm}^{-1}$ の体積吸収値を有する電荷注入層であることと特徴とする請求項1記載の固体形成装置。

【請求項11】 前記電荷注入層が、光透過性と絶縁性のバイタダーに、導電性微粒子を分散させたものであることを特徴とする請求項10記載の画像形成装置。

【請求項12】 前記電荷注入層に含有される導電性液粒子が、 $\text{SnO}_2$ を主成分とすることを特徴とする粉末。項10または11記載の画像形成装置。

【請求項 13】 前記電荷注入層に潤滑性粉体を含有させることに特徴を有する請求項 10～12 の何れか一項に記載の画像形成装置。

【請求項14】 糊溶性粉体がフッ素系樹脂、シリコーン系樹脂、またはポリオレフィン系樹脂であることを特徴とする請求項10～13の何れか一項に記載の面状形成装置。

【請求項16】 前記転写手段が、介して感光体の感光層表面に塗布する部材を有し、転写が該部材材により転写材を感光体の感光層表面に塗布させて行われ、塗布転写であることを特徴とする請求項1記載の面像形成装置。

【請求項1】 該画像形成装置が感光体上に存在した転写残トナーをクリーニングするための独立したクリーニング機構を有さず、転写後の感光体上に残存するトナーを当該工程により回収することを特徴とする請求項1記載の画像形成装置。

【請求項17】導電性支持体と、この上に設置された感光層とを有し、該感光層を担持するための感光体、その周囲に該感光体に荷電部を接触させて電圧を印加

することによって、透明光線を形成させる荷電手段とを有し、該線形を行うことにより、該線状本体上に特異荷電体を形成する溶融成形手段、この特異荷電体はトナール極持手体のトナール面によってトナール面として可俾此による、及び磁気体上のトナール膜を磁界で反転する転写手段、及び磁気体上の転写残余のトナールをクリーニングするクリーニング手段からなる群より選ばれた少なくとも一つの手段が特徴。在であるプロセスカサートリッジにおいて、

前記導電部材として体積抵抗値が、 $10^4 \Omega \cdot \text{cm} \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  の範囲である磁性粒子で構成される磁気グラジを調べ、

利化トナーは、結晶相成分としてグルバールエージョ  
ンクロマトグラフィーによって決定されたクロマトグラ  
ムAが分子量 $1 \times 10^3 \sim 8 \times 10^4$ 及び分子量 $1 \times 10^5$   
 $\sim 2 \times 10^6$ のそれぞれ分子重量域に少くとも一つ  
の極大値をもつビニル系モノマーの混合物、またはこ  
のビニル系モノマーの混合物とビニル系モノマーの混合  
体の以外の混合物とを含有することを特徴とする  
プロセスカートリッジ。

【請求項18】 前記結着剤用成分がトナー全質量に対して90質量%以上含有されている請求項17記載のプロセスカートリッジ。

ロセスカートリッジ。【請求項1】 ビニル系モノマーの重合体が、ステレン系非重合体とスチレン系共重合体またはこの系を主成分とするスチレン系共重合体以外のビニル系モノマーの重合体との混合物であることを特徴とする請求項7または18記載のプロセスカートリッジ。

17または18記載のプロセスカートリッジ。  
 【請求項20】 前記ナノ金質量に於して15〜70質量%の磁性微粒子が含有されていることを特徴とする請求項17〜18の何れか一項に記載のプロセスカートリッジ。

【清水収1】 140℃における溶解粘度が10～106cPであるエチレン系オレフィン樹脂配合体またはエチレン系オレフィン共重合体が、前記トナー全質量に対して0.1～5質量%含有されていることを特徴とする清水収17～20の何れか一項に記載のプロセスカーリッジ。

【読者のための記事】

【0001】  
「発明の属する技術分野」本発明は、浅い希電極材、絶  
体、トナー及びこれらを用いた断像形成装置、プロセ  
ススキャナートリッジと利用したプリンター、複写機、ファク  
シミリ等の電子写真装置に關するものである。

10002

【従来の技術】従来、電子写真法としては多数の方法が知られていて、一般には光導電性物質を利用し、電圧を印加して感光体上に電荷を形成し、必要に応じて感光体をトナーで現像を行って可視像とし、必要に応じて感光体などの感光体にトナー画像を転写した後、熱・圧力などの作用により転写材上にトナー画像を定着して複写物を得るものである。また、感光体上に転写されずに感光体上に残ったトナー・複写剤はスクリーニング工程により感光体上に残された。このような電子写真法での帯電手段として、所謂コロロン、スコロロンと呼ばれるコンタクト放電電極を利用した手段が知られていたが、コンタクト放電によるコンタクト部を形成する際に多量のオゾンが発生することから、電子写真装置にオゾン捕集のためのフィルターを具備する必要がある。装置の大型化又は、ランニングコストがアップするなどの問題点があった。

【0003】このような問題を解決するための技術として、ローラー又は、ブレードなどの帯電部材を感光体表面に接触せよとすることにより、その接触部分近傍に強い電場を形成し、所帯電部材の法則で解放できるような電場を形成することによりオゾン発生を強力抑えた帯電部材が、例えば、特開昭57-178257号公報、特開昭56-104351号公報、特開昭56-104351号公報、特開昭58-139156号公報、特開昭58-150976号公報で公知技術となっている。

【0004】しかしながら、ブレード、ローラー落電方式などにおいては、破断点と接触させて帯電を行う方式において感電性上、のトナー融着と言つた問題が発生しやすい傾向にある。また、そのため感電体に近接させて、感電の発生を避けて用いる方法も検討されている。

本発明は、感電体を帯電させる部材としては、前記のローラー又はブレードまたは、ブラシ、線束い導電性板状物に代り電極を指した部材などが挙げられるが、その例、近接距離の調節が難しいという問題点があり実用化に難点があった。

[illegible]

【0008】しかしこれらの技術の残っている課題として、各種使用によってクリーニング装置をすり抜けた、あるいは他のクリーニング装置のばいりやゴミなど、ある種の汚れのナノリーが常電層の上に吸着・付着して、電極表面にトナーの増殖成分が付着、スベント転写後のナノリーが常電層の上に吸着・付着してしまふ事によって消色劣化してしまい、電子写真感光体上に安定な静電層位を与えることが難しく、白版やカラー版などにおいて面塗りと面塗りの不均一性があ

【0007】また、トナーから遊離した外帯電が帯電性トナー粒子に付着する事によって該表体の割れは促進され、さらに帯電形成装置の耐用性が劣るといふ問題点も生じ、さらに帯電プラシ中に投入したトナーが帯電粒子に印加される電圧配電王、あるいは帯電プラシの回転による遠心力等により、電子や電荷の油膜上を汚染し、特に電極先を行く際に、帯電形成不良を誘発することや不均質な帯電形成が不可可能になり、手段に於いて、帯電不良が生ずる問題点がある。

【0008】さらに帯電性粒子中に投入したトナーが帯電性粒子が電場劣化し安定した帯電性が得られないし、帯電性粒子が電場劣化中に保持しきれない増殖したトナー一だでなく、帯電性粒子中に保持しきれない増殖したトナーがドラム上、あるいは紙上へと塊となつて落下し、ポタ状の面電不良が生じる問題点がある。

【0009】  
 【發明が解決しようとする課題】上述したように、従来の使用によってもドラム上の静電電位を安定に与えられ、飛散、ドラム割れ、かぶり、ボタ、白抜けなどの面不良が生じないような面値形成装置を提供することにある。

**[0010]**

【課題を解決するための手段】をこで、上記課題を解決すべく本発明では、導電性粉末と、この上に配置された感光層とを有し、前記導電性を保持するための感光体と、該感光体に帯電状態が維持されて電圧を印加することによって感光体を荷電させる導電層と、微細孔を有し、かつ感光体表面上に微細溝状を形成して前記使用を行うことにより放射光体としての微細溝部とトナーによる成膜手段と、この微細溝部をトナー保持層とのトナーによってトナー像として可視化する顕像手段と、このトナー像を転写材に転写する転写手段とを有する顕像形成装置において、前記放射導電層として体積抵抗値は、 $10^6 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-1}$  の範囲内にある磁性粒子で構成され、粒径は、 $0.1 \mu\text{m}$  を超え、 $10 \mu\text{m}$  以下である磁性ブレンド粉、油剤トナーは、結着樹脂成分としてグルバミエーションクロマトグラフィーによって測定されたクロマトグラムが分子量  $1 \times 10^3 \sim 8 \times 10^4$  Å及び分子量  $1 \times 10^5 \sim 2 \times 10^6$  のそれぞれの分子重組成分に少なくとも一つ以上の炭素数をもつニルモノマーの重合体を含む。または、この二つの炭素モノマーの重合体以外の重合体との融合物を含むことを特徴とする顕像形成装置により達成される。

【0011】更に本発明では、導電性支持体と、この上に設置された感光層とを有し、静電潜像を担持するための感光体と、その周囲に感光体に帯電電圧を施し、感光電圧を印加することによって感光電圧を帯電させる帯電手段とを有し、画像を行うことにより感光体表面上に静電潜像を形成する静電潜像手段、この静電潜像をトナー担持体上のトナーによってトナー像として可視化する現像手段、このトナー像を感光体に転写する転写手段、及び感光体上のトナーをクリーニングすることを行うクリーニング手段からなる群より選ばれた少なくとも一つ的手段が前記静電潜像手段と一体に交換され、画像形成装置本体に身体自在であるプロセスカートリッジにおいて、前記感光体帯電部けとして母体基板が、 $104\text{ cm} \times 1010\text{ cm}$ の範囲にある導電性絶子で構成される磁気ブレイクを備え、前記トナーは、結着剤組成成分としてグルパミエーションクロマトグラフィーによって決定されたクロマトグラムが分子量 $1 \times 10^3 - 8 \times 10^6$ 及び分子量 $1 \times 10^6 - 2 \times 10^6$ の極大値をもつビニルモノマーの重合体、または、このビニルモノマーの重合体とビニル系モノマーの重合体以外の重合体の混合物を含有することを特徴とするプロセスカートリッジにより構成される。

**[0012]** [発明の実施の形態] 以下、本発明について詳細に説明する。上述したように帯電防止剤である陽性粒子を高圧処理を防止し、ドラム前板と接触するために陽性粒子への付着を防ぐため、外装部には付着を防止しなげばならない。また、陽性粒子中に投入したトナーと陰炭素、ポタレンを防止するためには、投入したトナーとドラム面中の陽性粒子との接触帯電量がある程度高く、保持されることによつて、陽性粒子と投入したトナ

一との線路力が強くなり狂戦士トナーの境が落下しにくくなる。また、進入トナーが曙光体上に反され、現像器で固定やクマニング装置で回収されれば、画像不良を防止できる。

[0013] 特にクリナーナースシステムの場合には、既述のトナーが直接成膜プロセス中の陽性粒子に吸附して、そのため現像液へのトナー樹脂の付着、スベントが生ずるため、また、屈折率差のトナーを厚膜層内で回収するためには、屈折率差のトナーの溶解特性を一歩劣化程度で制御し、感光体上に戻さなければならない。従来電荷抵抗性の溶剤は不十分であると言われているのが原因となつたものの影響を受け、感光体の不良現象が生じ、特に、露光後、露光時に、露光不足による凹陥や割れを生じてしまう。従って、クリナーシステムにおいても、屈折率差の中程の陽性粒子と混入したトナーとの溶解特異量をもあるように調整されなければならない。

（以下略）

【0014】そこで、本発明のトナーは、桂青樹脂成分としてゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下「GPC」といふことがある。）により測定された分子量1×10<sup>6</sup>～2×10<sup>6</sup>のものを8×10<sup>4</sup>及び分子重量1×10<sup>6</sup>～2×10<sup>6</sup>のものをそれぞれ分子重量域に少なくとも一つの極大値をもつビニル系モノマーの重合体、または、このビニル系モノマーの重合体とビニル系モノマーの重合体以外の重合体をもつビニル系モノマーの重合体とを含有することを特徴とする。この際、トナーは、高帯電性や付着性に優れており、良好な副合性が得られる。

(0015) また、荷重時の塑性変形への付着が防止され、且つその特性を維持づけることも防止されることで長期的に均一な塑性性が得られ、更には、感応体表面、クレンジングプレートなどの付着や腐食も防止されるので、阿波形成装置として、常に安定した制御がカブリのない図像が得られる。前述の目的を達成するために有効に寄与している分子が10<sup>-5</sup>~2×10<sup>-6</sup>の領域にGPCクロマトグラムの低分子量を有する10<sup>5</sup>以下系ノーマーの低合体である。分子量の低大分子量は、また、2×10<sup>5</sup>以上であるトナーの定着温度が高くなる。しかしながら、この領域の分子量は含有する低合体が増えると、低定着率に対して定着温度が高くなるという好ましくない現象をもたらす。

【0018】このため従来のように、GPCクロマトグラムにおいて、分子量の増大値が $10^2 \sim 8 \times 10^4$ の範囲にある重合体を適当に混合しなければならぬ。分子量の増大値が $10^2$ 以下であるとトナーが硬化する傾向があり、トナーの流動性も低下する。一方、分子量の増大値が $8 \times 10^4$ 以上であるとトナーの定着度が高くなる。尚、着色剤用のGPCクロマトグラムにおいても、分子量の増大値が $10^5 \sim 2 \times 10^6$ の領域のみにある場合には、トナーの定着度が高くなり、一方、分子

量の増大値が  $10^3 \times 8 \times 10^4$  の領域のみにある場合には、トナーの耐熱性及び融点性が低下する。このような成分は、両GFCクロマトグラムにおいて分子量が  $10^3 \times 8 \times 10^5 \sim 2 \times 10^6$  の領域にそれぞれ少なくとも1つの極大値を有するように合成の段階で調整されてもよい。すなわち、分子量が  $10^3 \sim 8 \times 10^4$  に極大値を有する重合体Aと、分子量が  $10^6 \sim 2 \times 10^6$  に極大値を有する重合体Bとを混合して作成してもよい。前者の場合、重合体A及びBの混合比は  $B/A = 2/1 \sim 1/5$  が好ましい。  $B/A > 2$  の領域では、現在一般に用いられている動による定着方式を採用する場合、多大のエネルギーを必要とするため好ましくない。  $B/A < 1/5$  の領域ではA及びBの混合の効果が認められないうえに好ましくない。また、重合体Aと重合体Bとはその構成が同一である必要は必ずしもないが、それぞれモノマーの主成分が同一であることが好ましい。

【0017】本発明においては、ビニル重合体またはビニル重合体の分子重量分布のピーク位置を測定することができる。例えば、公知の通常の測定法を用いることができる。例えば、本発明においては、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) によるプロマトグラムのピークの分子量は次の条件で測定することができる。すなわち、40℃のヒートチャンネル中で溶剤を安定化させ、この溶剤の粘度におけるカラムに、溶媒としてTHF (テトラヒドロフラン) に毎分1 ml の流速で流し、試料の溶剤溶液を50~200  $\mu$  l 注入して測定する。試料の分子重量は測定値とカレント数との関係から算出される。検量線を用いて標準ポリスチレン試料により作製された検量線を作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば、Pressure Chemical Co製または東洋ソダ工業社製の分子量は、 $6 \times 10^2$ ,  $2 \times 10^3$ ,  $4 \times 10^3$ ,  $1.75 \times 10^4$ ,  $5 \times 10^4$ ,  $1 \times 10^5$ ,  $1 \times 10^6$ ,  $1.05 \times 10^6$ ,  $8 \times 10^6$ ,  $2 \times 10^7$ ,  $4 \times 10^8$  のものを用い、少なくとも10点程度、の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。また、検出器にはRI (屈折率) 検出器を用いる。なお、カラムとしては、10~2  $\times$  10<sup>6</sup> の分子重量範囲を適度程度に測定するために、市販のポリスチレングラムを複数枚組み合わせたものが良く、例えば、Waters社のGel-styragel 1500, 103, 104, 105の組み合わせや、KF-802, 803, 804, 805の組み合わせ、または、東ソー社製のTS gel G1000H, G2000H, G2500H, G5000H, G7000H, G8000Hの組み合わせが好ましい。

【0018】本発明に適用するビニル系モノマーとしては例え、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -クロロ

スチレンなどのスチレン環及びその置換体、アクリル酸、アクリル酸エステル、アクリル酸エーテル、アクリル酸ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸セキブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステaryl、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ナフチル、アクリル酸アントリル、アクリル酸フルorenyl、アクリル酸ビニル、アクリル酸アリール等のような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体、例えばマレイン酸、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジオクチル、マレイン酸ジステaryl、マレイン酸ジフェニル、マレイン酸ジベンジル等のような二重結合を有するジカルボン酸及びその置換体、例えばマレイン酸とニル、酢酸とニル、安息香酸とニルなどのようなビニルエステル類、例えばビニルメタケトン、ビニルエシメルケトンなどのようなビニルケトン類、例へばビニルメチルエーテル、ニルエシメルケトン、ビニルイソブチルエーテルなどのようなビニルエーテル類、等のビニル単量体が単位でもしくは2つ以上組み合わされて用いられる。これらの中では、ビニルモノマーの重合体は、スチレンを主成分とするスチレン系重合体またはスチレンを主成分とするスチレン系重合体の混合体であることがより好ましい。

[0019] また、上述のGPCクロマトグラムにおいて2つの分子重量域に少なくとも一つの極大値をもつビニル系重合体を結着剤組成分として、トナー全質量中に30質量%以上含有せよと規定して、トナー全質量中に50質量%以上含有せよと規定することがより好ましい。

【0020】本発明では結着剤成分の含有量より少ない割合で、ヒルホモノマーの重合体以外の重合体として、以下の化合物を含有させている。例えばシド、エポキシ樹脂、ポリエステル、ポリリタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブタレート、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は脂肪族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、熱硬化性アクリル、バジフィンワック、

【0021】本発明のトナーは、陽性樹脂粒子を含有させ、示すことができる材料のトナーとしては、磁性を有する磁化可能な材料であられよく、例えば、マグネー、ニッケル、コバルト、クロムなどの金属、マグネー、ニッケル、各種フェライト、マンガン合金、その他の強磁性合金などがあり、これらを平均粒径が約0.05〜5μm（より好ましくは0.1〜2μm）の微粉体としたものが使用できる。含有させる陽性樹脂粒子の量は、トナー全質量の15〜70質量%が好ましく、25〜45質量%がより好ましい。

[0022] 更に本発明では、140℃における溶解粘度が10～10<sup>6</sup> cPのエチレン系オレフィン重合体、特にエチレン系オレフィン重合体と芳香族化合物とを含有するものである。この重合体は、トナー全質量中に0.1～5質量%含有されることが好ましい。この重合体は、トナー成分の分散性、相溶性が改善され、磁性粒子、顔料、染料、樹脂、接着剤、架橋剤、グラフィーニング

<sup>9</sup>

部材等に対する付着や腐食をより長期間に防止する効果が見られる。この様な重合体としては、具体的に、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-ブテン共重合物、エチレン-酢酸ビニル共重合物、エチレン-メタクリレート共重合物、ポリエチレン単独を有するハイブリッドなどがあり、上記重合体においてはオレフィンモノマーを50モル%以上（より好ましくは60モル%以上）含んでいるものも好ましい。なお、溶剤組成の測定はBrockfield法を用い、ここではB型粘度計に少量サンプルアダプターを取付けたものを採用した。

[0023] また本発明のトナーには着色・荷電制御等の目的で種々の物質を加えてよい。例えば、カーボンブラック、鉄黒、グرافアイト、ニコロシン、モノゾ染料の金属結核、群青、フクロニンブルー、ハンズイエロー、ベンジンイエロー、キナクリドン等の各種レーキ顔料などである。

【0024】更に、流動性向上剤として疎水性コロイダルシリカ等をトナー全質量中に10～40質量%含有させてもよい。この流動性向上剤はトナーの外殻に溶合して用いてもよく、添加量はトナー全質量に対して0.5～5質量%が好ましい。

【0025】本発明のトナーは、 $5\mu\text{m}$ 以下の粒径を有するトナー粒子が $17\sim 80$ 重量％含有され、 $8\sim 1$ 重量％以下の粒径を有するトナー粒子が $1\sim 23$ 重量％含有され、 $16\mu\text{m}$ 以上の粒径を有するトナー粒子が $2\sim 10$ 重量％以下で含有され、トナーの体積平均粒径が $4\sim 9\mu\text{m}$ であり、 $5\mu\text{m}$ 以下のトナー粒子群が下記式 $N/V=-0.04N+k$

【式中、 $N$ は $5\mu\text{m}$ 以下の粒徑を有するトナー粒子の個數%を示し、 $VH$ は $5\mu\text{m}$ 以下の粒徑を有するトナー粒子の体積%を示し、 $k$ は4.5~8.5の正數を示す、但し、 $N$ は17~60の正數を示す。]を満足する組成分有を有したトナーであることが好ましい。

【0026】上記の如く分布を有する本発明のトナーは、感光体上に形成された潜像の露光時に至るまで、感光に再曝されることが可能であり、顕像及びデジタルのようなドット模様の再現にも優れた特性及び信頼性にすぐれた面像を与える。さらに、コピーまたはプリントアウトを繰り返した場合でも高画質を保持し、かつ、高濃度の露光の場合でも、少ないトナー消費量で良好な写像を行うことが可能であり、経済性および、複写量またはプリンター本体の小型化にも利点を有するものである。

【0027】従来、トナーにおいては粒径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下のトナー粒子は、荷電量コントロールが困難であったり、トナーの流動性を阻害し、また、トナーに吸着して酸を誘導する成分として、さらに、画像の劣化を生ずる成分として、積極的に減少させることが必要であると考えられていた。しかし、本発明者らが何例は、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 、 $\sim 300\text{ nm}$ にわたる粒度分布を有するトナーを用いて、

10  
 感光体上の表面電位を変化し、多数のトナー粒子が現象され高い大きな現象電位コントラストから、ハーフトーンへ、さらに、ごくわずかのトナー粒子しか現象されないくらいまで現象電位コントラストまで、感光体上の表面電位を逐次した現象を現像するテストを行った。そして、感光体上の現象されたトナー粒を捕ら、トナー粒で分布布を測定したところ、8  $\mu$ m以下のトナー粒子が多くなり、特に5  $\mu$ m以下のトナー粒子が多いことを明らかにした。すなわち、この結果から、現像に露も通した5  $\mu$ m以下の超微細のトナー粒子が感光体の表面の現象に円柱に依拠される場合に微細に忠実であり、微細から粗大の粒子となり、真に再現性の優れた超微細ええられることが判明した。このように、5  $\mu$ m以下の超微細トナー粒子が、高品質な画質を形成するための必須の部分であることがわかった。

【0028】また、該トナーにおいては、8~12.7 $\mu\text{m}$ の範囲の粒子が1~2.3個数/あることが一つの要件である。これは、5 $\mu\text{m}$ 以下の範囲のトナー粒子の存在の必要性と関係があり、5 $\mu\text{m}$ 以下のサイズのトナー粒子は、増粘を厳密に抑制し、忠実に再溶解する能力を有するが、増粘自身において、その周囲のエッジ部の電界強度が中央部よりも高くなる。このため、増粘内部がエッジがジグザグした粒子の形となるため、面電位値が著しく異なることがある。特に、5 $\mu\text{m}$ 以下のサイズのトナー粒子は、その傾向が強い。しかしながら、8~12.7 $\mu\text{m}$ の範囲のトナー粒子を1個数/ある2.3個数/含有させることによって、この問題を解決し、さらに顕明にできることを確認した。

【0299】すなわち、8~12、7  $\mu\text{m}$  の初径の範囲のトナー粒子が、5  $\mu\text{m}$  以下の範囲のトナー粒子に対して、遠隔にコントロールされた帯電量度とために考慮され、特に、後述のエッジ効果より帯電量度の小さい内径に設定されて、エッジ部に対する内径のトナー粒子のりの少なさを補って、均一なる現像面が形成される。その結果、高い濃度で昇降性及び付着性の優れたシヤープな面が得られる。

【0030】さらに、 $5\ \mu\text{m}$ 以下の粒径の粒子について、その粒径数(N)と体積率(V)との間に、 $N/V = 0.04N + K$  (但し、 $4 \leq N \leq 56$ 、 $6 \leq 17$ 、 $8 \leq 60$ )なる関係をトナーが満足している事が好ましい。 $5\ \mu\text{m}$ 以下の粒度分布の範囲を狭くする中で、本発明より効果的にするような粒径の存在状態があることを知照し、すなわち、あるNの値に於いて、 $N/V$ が大きいということは、 $5\ \mu\text{m}$ 以下の粒子が多くて広く含んでいることを示しており、 $N/V$ が小さいというところは、 $5\ \mu\text{m}$ 付近の粒子の存在率が薄く、それ以下の粒径の粒子が少ないことを示していると解される。 $N/V$ の値が1.1〜5.82の範囲にあり、且つ上下限の値に満足する場合には、乾燥特性及び分散性が向上し、より高品質が得られる。









【0125】上記陽性粒子100質量部に対して、チタ  
ンカップリング剤（イソプロポキシトリイソステアロイ  
ルチタネート）0.10質量部とシラン系カップリング剤

【0190】第4層は電荷輸送層であり、ポリカーボネート樹脂100重量部に対して、100重量部のヒドログゾンを分散した厚さ15 $\mu$ mの層であり、P型半導体である。従って、感光性面に形成された有機物はこの層を透過することではできず、感光性面に形成した正電荷を移動させることができる。感光性面に形成した正電荷を移動させることは、感光性面に形成した正電荷を移動させることができる。



(16)

27

のみを感光体表面に輸送することができ、

[0131] 第5層は電荷注入層であり、共酸化性のアクリル樹脂(R604 (日本化薬社製))にSnO<sub>2</sub>超微粒子、さらに超微粒子状の感光体との接触面積を増加させて、均一な電荷を打つために粒径約0.25μmの4アフルエチレン樹脂粒子を分散したものである、

[0132] 具体的には、アンチモンをドーブルし、低抵抗化して粒径約0.03μmのSnO<sub>2</sub>粒子を前記アフルエチレン樹脂粒子に対して150質量部、更に4アフルエチレン樹脂粒子を20質量部分散したものであり、このようにして固着した超微粒子をスピンコート法にて厚さ約3μmに塗工して電荷注入層とした。これによって感光体表面の体積抵抗は電荷注液層の導電率の導電率の2×10<sup>16</sup>Ωcmであったのに対して、感光体表面の抵抗は、5×10<sup>13</sup>Ωcmにまで低下した感光体を得た。

[0133] [現像剤の製造例1] 平均分子量8,200のステレン-アクリル酸ブチル共重合体(モノマー重量比85:35)8質量部と平均分子量15,000のステレン-アクリル酸ブチル共重合体(85:35)6質量部とを混合しGPCによる分子分布を曲線において9,700と235,000に極大値を有する重合体を得た。この重合体100質量部、カーボンブラック3質量部、含金染料2質量部、140℃における溶融粘度が4200CPSのポリエチレン3質量部をローラミルにて均質混合し、ローラミルにて溶融液を冷却後ベンゼンミルを用いて均質化し、次いで超微細シビアコート法にて乾燥させた。得られた粉体を電力分級機で分級し、体積平均粒径D=8.5μmのトナー粒子1を得た。このトナー粒子100質量部に水性コロイド状シリカを添加し、トナー1を作製した。トナーの特性を表1に整理した。

[0134] 次にフェノール/ホルムアルデヒドモノマー(50/50)を混合させマグネタイド粒子を内包した球状の磁性樹脂キャリアを得た。このキャリア100質量部に対しアクリル樹脂を0.6部コートし、現像キャリア1を作製した。トナー1と現像キャリア1を7:100の割合で混合し、現像剤1を作製した。

[0135] [現像剤の製造例2] 平均分子量57,000のステレン-アクリル酸ブチル共重合体(85:35)8質量部と平均分子量70,181(2)85質量部と平均分子量約750,000のステレン-アクリル酸ブチル共重合体(85:35)15質量部とから成り、GPCによる分子量が87,000と950,000に極大値を有する重合体成分を得た。これを100質量部、カーボンブラック4質量部、含金染料2質量部、140℃における溶融粘度が約33,000CPSのポリエチレン3質量部から成るトナー粒子2を作製し、

28

た。次に実施例1と同様な外被剤、現像キャリアを用いて現像剤2を得た。

[0136] [現像剤の製造例3] 平均分子量19,000のステレン-メタクリル酸ブチル共重合体(モノマー重量比7:3)3質量部と平均分子量280,000のステレン-メタクリル酸ブチル共重合体(7:3)3質量部とから成り、GPCクロマトグラムにおいて21,000と295,000に極大値を有する重合体成分を得た。これを100質量部、カーボンブラック3質量部、含金染料2質量部、140℃における溶融粘度が4,300CPSのポリエチレン3質量部を用いてトナー粒子3を作製した。次に実施例1と同様な外被剤、現像キャリアを用いて現像剤3を得た。

[0137] [現像剤の製造例4] 平均分子量19,000のステレン-アクリル酸ブチル共重合体(モノマー重量比65:35)40質量部、平均分子量160,000のステレン-アクリル酸ブチル共重合体(85:35)60質量部とから成り、GPCクロマトグラムにおいて20,000と176,000に極大値を有する重合体成分を得た。これを100質量部、カーボンブラック3質量部、含金染料2質量部、140℃における溶融粘度が2800CPSのポリエチレン3質量部を用いてトナー粒子4を作製した。次に実施例1と同様な外被剤、現像キャリアを用いて現像剤4を得た。

[0138] [現像剤の製造例5] 平均分子量8,200のステレン-アクリル酸ブチル共重合体100質量部を用い、平均分子量215,000のステレン-アクリル酸ブチル共重合体を用いないことを除いては実施例1と同様にトナー粒子5を作製し、更に現像剤5を作製した。

[現像剤の製造例6] 平均分子量215,000のステレン-アクリル酸ブチル共重合体100質量部のみを結集剤とする以外は実施例1と同様にトナー粒子6を作製し、更に現像剤6を作製した。

[現像剤の製造例7] 現像剤1のトナー粒子について粒度分布を変更した以外は、すべて現像剤の製造例1と同様な方法でトナー粒子7を作製し、更に現像剤7を作製した。

[現像剤の製造例8] 現像剤2のトナー粒子について粒度分布を変更した以外は、すべて現像剤の製造例2と同様な方法でトナー粒子8を作製し、更に現像剤8を作製した。

[0139] 現像剤1～8の粒度分布を表1に示す。

[0140]

[表1]

(10)

29

トナー粒子	6μm以下の体積%	5μm以下の体積%	10μm以下の体積%	3～7μmの範囲の体積%	N/A	2
1	21	4.3	0.3	25	8.4	5.7
2	40	10.6	0.8	11	7.6	5.8
3	86	9.7	0.1	13	7.4	8.0
4	98	9.9	0.1	14	7.4	8.0
5	20	4.1	0.3	25	8.6	5.7
6	40	10.0	0.8	11	7.5	4.0
7	13	5.0	0.3	40	9.6	9.1
8	30	8.0	2.0	30	7.5	3.5

[評価方法] まず、本発明の実施例に用いた電子写真装置の構成図を図1に示す。

[0141] 本発明の電子写真装置としてレーザービームを用いたデジタル複写機(キヤノン社製:GP55)を用いた。この装置の構成は、感光体の帯電手段としてコロナ帯電器、現像手段として1成分ジェンピング現像剤を用いた。1成分現像剤を備え、転写手段としてコロナ帯電器、プレードクリーニング手段、帯電手段を備える。また、感光体帯電器及びクリーニング手段、感光体は1タイプのユニットとなっている。プロセススピードは150mm/sである。この装置を以下のように改造を施し、クリナーレスシステムの形成を促した。

[0142] 現像剤を1成分のジェンピング現像剤から、2成分現像剤を使用可能な改造を施した。現像剤はトナーと現像剤用キャリアの混合物からなる現像剤を内包する同様にドラム体の現像剤スリーブ(トナー相持体)と現像剤スリーブ内に固定されたマグネットローラと現像剤を現像剤スリーブ表面に密着させるために配置された印刷プレードと、現像剤を貯留する現像剤容器と、現像剤容器内の現像剤を攪拌する現像剤攪拌スクリューとを備えている。

[0143] 現像剤スリーブはクなくとも現像時において感光体に対し最近接距離が約500μmになるように配置され、現像剤スリーブの面に形成された現像剤の層厚が感光体に対して接触する状態で現像できるように設定されている。さらに、帯電部分にマグネットローラを内包したφ16導電性非磁性スリーブを配し、帯電用磁気ブラシを形成する。さらにコロナ帯電器を用いた転写手段をローラー転写方式に変更し、帯電時間短縮手段とクリーニングプレードを取り除いた、マイナスイオン発生装置及びマイナスイオン電圧のトナーを用いた反転現象のクリナーレスシステムの電子写真装置を用いた。

[0144] 帯電部分は磁気ブラシとして構成される。感光体の表面をブラシをプラスト処理したアルミニウム製の導電スリーブと、これに内包されるマグネットローラを用い、磁性粒子保持スリーブと感光体の間隔は約500μmとし、磁性粒子をスリーブ上にコートした。またマグネットローラは固定、スリーブ表面が感光体表面の周速に対して逆方向に回転するようにし、感光体と磁気ブラシが均一に接触するように設定した。

[0145] また帯電部材である磁性粒子を感光体との間に約3mmの帯電スリーブが形成されるように導電性非磁性スリーブ上に40g装着し、この状態において、感光体とスリーブの周速を180mm/sの周速において150mm/sの周速に回転する感光体と対向に回転させ、帯電を行った。現像キャリアは-500Vの直流電圧に1000Vpp/3kHzの矩形波を重畳し、一次帯電キャリアは感光体1を用いた場合には700Vdc電圧に0.5kVpp、1000Hzの交流成分を重畳した電圧を感光体2を用いた場合には700Vdc電圧に1.8kVpp、1000Hzの交流成分を重畳した電圧とした。

[0146] 次に評価は以下の方で行った。

(1) 評価1

上記画像形成装置を用いて、22℃/5%湿度下で20

%文字原価に入入4横送りで連続1万枚耐久を行い、感  
光体の1面目の表面電位と、2面目以降の起静電位を耐  
久の前後で測定し、起静電位と1面目電位の差（電位の  
収束性）を算出した。

【0147】耐久前後の電位の差を荷電性の低下として以下の評価項目に従い判断した。

[0148]

④：耐久後の帯電性が耐久前に比べて30V以下の範囲の低下

○：耐久後の耐電性の耐久前に比べて30～50Vの低下

△：耐久後の帯電性の耐久前に比べて50～90Vの範囲の低下

x: 耐久後の帯電性の耐久前に比べて90V以上の低下  
(2) 評価2.

90℃/80%湿度下で20%文字原稿にてA4横送り  
で連続2千枚耐久を行い、ベタ罫、ハーフトーン、ベタ

白画像の所出しを行い、携帯電話からの飛散が起因で生じる露光制御不良による白抜け現象、及びトナー塊の落下によるポチ状の固像不良を以下の関係に従い判断した。

◎：白抜け、ボチ状の画像不良の発生全くなし

○：軽微な白抜け、ボチ状の固着不良が認められるが実用上問題なし

生  
△：一郎だが連続的に白抜け、ボーズ状の画像不良が現

×：画像不良が画像全面に広がっている  
[0149] (3) 評価

22℃/5%湿度下で20%文字原稿にてA4横送り  
連続1万枚耐久を行い、耐久中にベタ黒、ハーフトー

ン、ベタ白函像の面出しを行い、感光体の削れ、またドラム上の弊による面像不良を以下の評価項目に従い評価をした。

◎：スジ、荷重不良によるかぶり固結の発生全くなし  
○：軽微なスジ、荷重不良によるかぶり面が発生するが

実用上問題なし  
△：一創だが連続的なスジ、帯電不良によるかぶり面が

**発生**  
**X: 上記の画像不良が目立つ**

【0150】【実施例1】磁性粒子1、現像剤1、を用いて上記耐久評価を行なった結果を表2に整理した。

[0161]

[23]

8

[illegible]

本装置切では、帯電性が良好で用数や透光体附れが防止され、裏面層が薄成された。

【実施例2】耐久前後の荷重置位の差は、30~40V程度を維持し、感光体利れやトナー飛散が防止され良好な画質が得られた。

【実施例3、4】各押印に於いて、実施例1と同等な高品質が達成された。

〔案題例5、6〕一部で軽微な白抜けが発生したが実用上問題のないレベルであり、全体的に画質は良好であった。

【比較例1】実施例1で現価割を1から5に変更した以外は全て同様な方法で耐久評価を行ったところ、表2に示す様に、荷電性が低下し面質の低下が認められた。

【比較例2】実施例2で環化剤を2から6に変更した以外は全て同様な方法で耐久群5を行なったところ、面質の低下が認められた。

[0152]

【実験の必要】 本実験の塩化銅形成装置およびプロセッサ  
ートリッジにおいて、結晶相組成分として分子量 $1 \times 10^3$ 、  
 $0.2 \sim 8 \times 10^4$ 及び分子量 $1 \times 10^5 \sim 2 \times 10^6$ のそれ  
ぞれの分子重量印線に少なくとも一つの値大値をもつビニ  
ルホキモノマーの混合物を含有するトナーを用いることに  
よる、希望用の磁性粒子への性質や材料体の割合等が抑  
止されるので均一な荷電が長期に維持され、また、ト  
ナー類核、副核および、トナーのポラリゼーションによる副核欠  
陥も防止されるので高品質が得られる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例による面形成装置の構成を概略的に示す断面面図である。

【図 2】 帯電部材である磁性粒子の体積百分率を決定する装置を説明する図である。

### 【符号の説明】

(20)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.7 図1配分

P I  
G O 3 G 15/08 5 0 7 B  
チーピーイー(特考)

(72)発明者 荒平 文弘  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

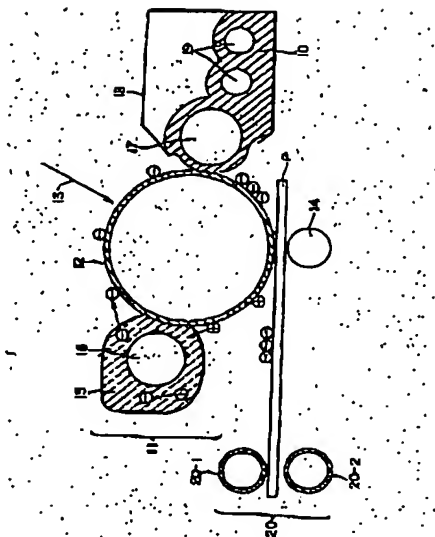
Pターム(参考) 2H003 B011 C004 B511  
2H005 A403 A408 C404 C413 D407  
E403 E405 E406 E407 E410  
F401 F003  
2E068 A405 A406 B503 B511 B533  
B551 C437 F437 F001 F008  
F011 F015  
2H077 A411 A802 A806 A813 E401  
E415

(19)

36

- 10: 現像剤
- 11: 陽極プラシナ槽電極
- 12: 感光体
- 13: 感光光
- 14: 転写ローラ
- 15: 荷電用磁性粒子
- 16: 磁石を内包する導電性スリプ
- 17: 現像スリプ
- 18: 現像器
- 19: 露光スクリーン
- 20: 定着機
- 21、22: 電極
- 23: ガイドリング
- 24: 電圧計
- 25: 電圧計
- 26: 定電圧装置
- 27: 測定サンプル
- 28: 絶縁物
- P: 転写材

[図1]



[図2]

